



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(51) Int Cl.7: C07F 9/28, H01M 10/40,
C07D 233/58

(21) Anmeldenummer: 01111953.4

(22) Anmelddatag: 21.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.06.2000 DE 10027995

(71) Anmelder: MERCK PATENT GmbH
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Schmidt, Michael
64342 Seehheim-Jugenheim (DE)
• Heider, Udo
64560 Riedstadt (DE)
• Geissler, Winfried
64380 Rossdorf (DE)
• Ignatyev, Nikolai
47058 Duisburg (DE)
• Hilarius, Volker
64823 Gross-Umstadt (DE)

(54) Ionische Flüssigkeiten

(57) Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und für organische Synthesen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und organischen Synthesen.

5 [0002] Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten oder bei "Raumtemperatur geschmolzene Salze" wurden erstmals in US 2446331 beschrieben. Das Problem dieser starken Lewis-Säuren ist die Bildung giftiger Gase bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.

[0003] Lange Zeit wurden Verbindungen um AlCl_3 und 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) chlorid untersucht. Wilkes und Zaworotko stellten 1992 in J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 965 neue Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten, 10 EMI BF_4^- und EMI O_2CCH_3^- , vor. Allerdings sind diese Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyt in elektrochemischen Zellen ungeeignet, da die BF_4^- und CH_3CO_2^- Anionen schon bei relativ niedrigen Potentialein oxidiert werden.

[0004] 15 In DE 196 41 138 wird eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithiumfluoralkylphosphate, beschrieben. Diese Salze zeichnen sich durch eine hohe elektrochemische Stabilität und geringe Hydrolyseempfindung aus (M. Schmidt et al., 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como 2000). Bei Zyklierungsversuchen haben diese Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen.

[0005] 20 In US 5827602 wird der Einsatz ionische Flüssigkeiten aus der Gruppe der Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze in elektrochemischen Zellen beschrieben, die Imide oder Methanide als Anionen enthalten. Diese ionischen Flüssigkeiten sind durch gute Leitfähigkeiten für diese Anwendung besonders geeignet. Der entscheidende Nachteil besteht in der teuren Synthese 25 der Rohstoffe, insbesondere der Anionen.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ionische Flüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, die einen großen Flüssigkeitsbereich, eine hohe thermische Stabilität und geringe Korrosivität sowie kostengünstiger synthetisierte Anionen aufweisen.

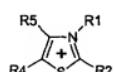
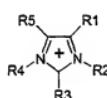
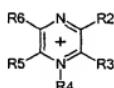
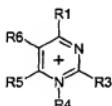
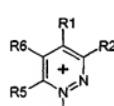
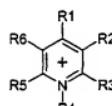
[0007] 30 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



(I)

35 worin bedeuten:

30 K^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe



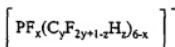


10 wobei R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen,
- Alkylrest (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C_nF_{(2n+1-x)H_x})₂, O(C_nF_{(2n+1-x)H_x}), SO₂(C_nF_{(2n+1-x)H_x}), C_nF_{(2n+1-x)H_x} mit 1<n<8 und 0<x<2n+1 substituiert sein kann

15 und

20 A⁻ ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



mit

30 $1 \leq x \leq 6$

35 $1 \leq y \leq 8$

und

40 $0 \leq z \leq 2y+1$

[0008] Diese ionischen Flüssigkeiten sind als Lösungsmittel in der organischen Synthese, aber auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen geeignet. Zudem sind die ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Katalyse von chemischen Reaktionen geeignet. Außerdem können sie als inertes Lösungsmittel für hochreaktive Chemikalien verwendet werden. Ein weiteres Gebiet ist die Verwendung als hydraulische Flüssigkeit.

[0009] Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen durch den Einsatz perfluorierter Alkylketten hydrophob sind, wobei längerketige perfluorierte Alkylketten bevorzugt sind. Durch die wasserfreie Synthese wird zudem der unerwünschte Eintrag von Wasser in das System minimiert.

[0010] Überraschend wurde gefunden, daß die ionischen Flüssigkeiten den Aluminium-Stromkollektor, der üblicherweise in elektrochemischen Zellen verwendet wird, nicht korrodieren, sondern sogar passivieren. Damit kann die Zyklenstabilität erhöht werden. Außerdem konnte eine verbesserte thermische Stabilität des Systems durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten festgestellt werden.

[0011] Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität die Leitfähigkeit verbessert werden kann. Eine niedrige Viskosität mit hoher Leitfähigkeit ist für den Einsatz in elektrochemischen Zellen Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen einen großen Flüssigkeitsbereich auf, so daß sie für diese Anwendungen besonders geeignet sind.

[0012] Für die Anwendung in Doppelschichtkondensatoren ist eine hohe Leitfähigkeit Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen dieses Kriterium und können daher allein oder in Mischungen mit anderen Lösungsmitteln oder Leitsalzen eingesetzt werden. Geeignet sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe organischer

Carbone (z.B. Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat und deren Derivate, Butylenkarbonat, Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat, Ethylmethylkarbonat usw.), organischer Carbonsäureester (z.B. γ -Butyrolacton, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Methylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat usw.), organischer Carbonsäureamide (z.B. Dimethylformamid, Methylformamid, Formamid usw.), organischer Ether (z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuranate, 1,3-Dioxolan, Dioxan, Dioxolanderivate usw.) oder andere aprotische Lösungsmittel (z.B. Acetonitril, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Phosphorsäureester, Trimethoxymethan, 3-Methyl-2-oxazolidinon usw.). Lösungsmittelgemische, wie z.B. Ethylenkarbonat/Dimethylkarbonat (EC/DMC) können ebenfalls verwendet werden.

[0013] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Sie können in Mischungen zwischen 1 und 99% enthalten sein. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂ oder Li(CF₃SO₂)₃ und deren Mischungen.

[0014] Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten.

[0015] Auch Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x,y 1,2,3

M^{x+} ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe



R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis mehrfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

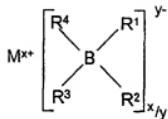
eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis mehrfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

Z OR⁶, NR⁶R⁷, CR⁶R⁷R⁸, OSO₂R⁶, N(SO₂R⁶)(SO₂R⁷), C(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸), OCOR⁶, wobei

R⁶ bis R⁸ gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

50 eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R¹ bis R⁵ haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können enthalten sein.

[0016] Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammonium

x,y 1, 2 oder 3

R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxyoder Carboxyreste (C_y-C_z) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholborat oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.
[0017] Auch Additive wie Silanverbindungen der allgemeinen Formel



mit

R¹ bis R⁴ H
 $C_yF_{2y+1-z}H_z$
 $OC_yF_{2y+1-z}H_z$
 $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$
 $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$

und

$$1 \leq x \leq 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq y+1$$

und

R¹-R⁴ gleich oder verschieden

mit der Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F , $C_yF_{2y+1-z}H_z$ oder $OC_yF_{2y+1-z}H_z$, $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$, $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$, $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$ substituiert sein kann, oder

mit der Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, die jeweils ein- oder mehrfach mit F , $C_yF_{2y+1-z}H_z$ oder $OC_yF_{2y+1-z}H_z$, $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$, $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$, $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$ substituiert sein können (DE 100 276 26), können enthalten sein.

[0018] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der folgenden Formel enthalten,



worin

$$1 \leq x \leq 5$$

$$3 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

bedeuten und die Liganden $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel,



in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und

e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$ gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind (DE 100 089 55). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



in denen jeweils

$$0 < m < 2, 1 < n < 8 \text{ und } 0 < o < 4$$

bedeutet

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylyphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittel/gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

[0019] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyten eingesetzt werden, die Salze der Formel



worin $0 < a+b+c+d \leq 5$ und $a+b+c+d+e=6$ gilt, und R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylesthe

sind, wobei mindestens zwei von R¹ bis R⁴ durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein können, enthalten (DE 100 16 801). Dargestellt werden die Verbindungen durch Umsetzung von Phosphor (V)-Verbindungen der allgemeinen Formel



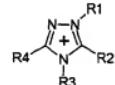
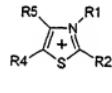
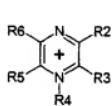
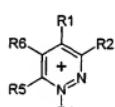
worin $0 < a+b+c+d \leq 5$ und $a+b+c+d+e=5$ gilt, und R¹ bis R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Lithiumfluorid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

10 [0020] Auch Ionierte Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



15 worin bedeuten:

K^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe



wobei R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

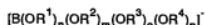
55

- H,
- Halogen,

- Alkyrest (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$)₂, O($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), SO₂($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 2n+1$ substituiert sein kann

und

5 A- ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



10 mit

$$0 \leq n, m, o, p \leq 4$$

15 und

$$m+n+o+p=4$$

20 wobei R¹ bis R⁴ verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

25 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

30 die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein oder mehrfach durch $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

35 die Bedeutung eines Alkyrests (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$)₂, O($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), SO₂($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen,

40 beziehungsweise OR¹ bis OR⁴ einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl-, Oxsulfonyl- oder Oxycarboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$)₂, O($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), SO₂($C_nF_{(2n+1-x)}H_x$), $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 13$ substituiert sein kann, besitzen, (DE 100 265 65), können im Elektrolyten enthalten sein. Auch ionische Flüssigkeiten K⁺A⁻ mit K⁺ definiert wie oben und [0021] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyten enthalten sein mit Verbindungen folgender Formel:



45 worin

50 R¹ und R² H, $C_yF_{2y+1-x}H_x$ oder $(C_nF_{2n-m}H_m)X$, wobei X ein aromatischer oder heterozyklischer Rest ist, bedeuten und

R³ $(C_nF_{2n-m}H_m)Y$, wobei Y ein heterozyklischer Rest ist, oder

55 $(C_0F_{2n-p}H_p)Z$, wobei Z ein aromatischer Rest ist, bedeutet, und wobei n, m, o, p, y und z die folgenden Bedingungen erfüllen:

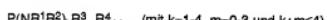
$$0 \leq n \leq 6,$$

5
0 ≤ m ≤ 2n,10
2 ≤ o ≤ 6,15
0 ≤ p ≤ 2o,20
1 ≤ y ≤ 8

und

25
0 ≤ z ≤ 2y+1,zur Verringerung des Säuregehalts in aprotischen Elektrolytensystemen in elektrochemischen Zellen.
[0022] Auch Fluoralkylphosphate der allgemeinen Formel25
worauf25
1 ≤ x ≤ 630
1 ≤ y ≤ 835
0 ≤ z ≤ 2y + 135
1 ≤ n ≤ 3

und

40
Mⁿ⁺ die Bedeutung eines ein- bis dreiwertigen Kations besitzt, insbesondere:50
mit R¹ bis R⁶ H, Alkyl und Aryl (C₁-C₈) die teilweise durch F, Cl oder Br substituiert sein können,
wobei Mⁿ⁺ = Li⁺, Na⁺, Cs⁺, K⁺ und Ag⁺ ausgenommen sind, können enthalten sein. Diese Fluoralkylphosphate sind
erhältlich indem Phosphoran mit einem Fluorid oder Metallfluoralkylphosphate mit einem Fluorid oder Chlorid in or-
ganischen aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt werden (DE 100 388 58).55
[0023] Der Elektrolyt kann auch ein Gemisch enthalten, daß

a) wenigstens ein Lithiumfluoralkylphosphat-Salz der allgemeinen Formel



worin

5

$$1 \leq x \leq 5$$

10

$$1 \leq y \leq 8$$

und

15

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

bedeuten und die Liganden ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$) jeweils gleich oder verschieden sind und
b) wenigstens ein Polymeres (DE 100 58 264) enthält.

20 [0024] Im Elektrolyten können auch Tetrakisfluoroalkylborat-Salze der allgemeinen Formel



25 worin

M^{n+} ein einwertiges, zweiwertiges oder dreiwertiges Kation ist,
die Liganden R jeweils gleich sind und für ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$) mit $1 \leq y \leq 8$ stehen
und $n = 1, 2$ oder 3 ist (DE 100 558 11) enthalten sein. Das Verfahren zur Herstellung von Tetrakisfluoroalkylborat-
Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel $\text{M}^{n+} (\text{B}(\text{CN})_4)^n_+$ worin
30 M^{n+} und n die oben angegebene Bedeutung haben, durch Umsetzung mit wenigstens einem Fluorierungsmittel in
wenigstens einem Lösungsmittel fluoriert und die so erhaltenen fluorierten Verbindung nach den üblichen Methoden
gereinigt und isoliert wird.

[0025] Der Elektrolyt kann auch Boratsalze der allgemeinen Formel



enthalten, worin bedeuten:

40 $1 < x < 3$, $1 \leq y \leq 8$ und $0 \leq z \leq 2y + 1$

und

45 M ein- bis dreiwertiges Kation ($1 \leq n \leq 3$), außer Kalium und Barium,

insbesondere:

Li,

50 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4, \text{PR}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{R}_8, \text{P}(\text{NR}_5\text{R}_6)_k\text{R}_7^m\text{R}_8^{8-k-m}$ (mit $k=1-4$, $m=0-3$ und $k+m \leq 4$) oder $\text{C}(\text{NR}_5^2\text{R}_6^2)(\text{NR}_7^2\text{R}_8^2)(\text{NR}_9^2\text{R}_{10}^2)$, wobei55 R^1 bis $\text{R}^4 \quad \text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ und R^5 bis $\text{R}^{10} \quad \text{H}$ oder $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ oder

ein aromatisches heterozyklisches Kation, insbesondere Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefelhaltige aromatische heterozyklische Kationen (DE 101 031 89). Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß

5 a) BF_3 -Lösungsmittel-Komplexe 1:1 mit Alkyllithium unter Kühlung umgesetzt werden, nach langsamem Erwärmen das Lösungsmittel zu einem Großteil entfernt und anschließend der Feststoff abfiltriert und mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen wird, oder

10 b) Lithiumsalze in einem geeigneten Lösungsmittel 1:1 mit $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -salzen umgesetzt werden, bei erhöhter Temperatur gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels das Reaktionsgemisch mit aprotischen nichtwäßrigen Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Lösungsmitteln die in elektrochemischen Zellen verwendet werden, versetzt und getrocknet wird, oder

15 c) $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -salze 1:1 bis 1:5 mit Lithiumsalzen in Wasser bei erhöhter Temperatur umgesetzt und 0,5 bis 2 Stunden am Siedepunkt erhitzt werden, das Wasser entfernt und das Reaktionsgemisch mit aprotischen nichtwäßrigen Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Lösungsmitteln die in elektrochemischen Zellen verwendet werden, versetzt getrocknet wird.

[0026] Im Elektrolyten können auch Fluoroalkylphosphat-Salze der allgemeinen Formel



enthalten sein, worin

25 M^{n+} ein einwertiges, zweiwertiges oder dreiwertiges Kation ist,

$$1 \leq x \leq 5,$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

30 $0 \leq z \leq y + 1$ sind, $n = 1, 2$ oder 3 bedeuten und die Liganden $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ jeweils gleich oder verschieden sind, wobei die Fluoroalkylphosphat-Salze, in denen M^{n+} ein Lithium-Kation ist, sowie die Salze

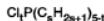
35 $\text{M}^+(\text{PF}_4(\text{CF}_3)_2)^n$ mit $\text{M}^+ = \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$ oder K^+ ,

40 $\text{M}^+(\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2)^n$ mit $\text{M}^+ = \text{Cs}^+$,

45 $\text{M}^+(\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3)^n$ mit $\text{M}^+ = \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ oder $\text{para-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+$,

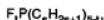
50 $\text{M}^+(\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_7)_3)^n$ mit $\text{M}^+ = \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{para-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+$ oder $\text{para-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+$, ausgenommen sind (DE 100 558 12). Das Verfahren zur Herstellung dieser Fluoroalkylphosphat-Salze ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel





und/oder

5



in denen jeweils

10

$$0 \leq r \leq 2$$

$$3 \leq s \leq 8$$

15

und

20

$$0 \leq t \leq 4$$

bedeuten, durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte aufgetrennt wird und das so erhaltene fluorisierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Verbindung der allgemeinen Formel $\text{M}^{a+}(\text{F}^n)_b$, worin M^{a+} und n 25 die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird, und das so erhaltene Fluoralkylphosphat-Salz nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

[0027] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyten enthalten sein, die Fluoralkylphosphat-Salze (DE 10109032) der Formel



enthalten, worin

M^{a+} ein einwertiges, zweiwertiges oder dreiwertiges Kation,
35 $a = 1, 2$ oder 3 , $b = 2$ für $a = 1, b = 1$ für $a = 2$
und jeweils

$$1 \leq n \leq 8,$$

40

$$0 \leq m \leq 2 \text{ für } n = 1 \text{ oder } 2,$$

45

$$0 \leq m \leq 4 \text{ für } 3 \leq n \leq 8,$$

$$1 \leq x \leq 12,$$

50

$$0 \leq y \leq 2,$$

wobei R_1 und R_2 jeweils identisch oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe der Fluor-, Wasserstoff-, Alky-, Fluoralkyl- und Perfluoralkylsubstituenten und,

55

wobei jeweils die Substituenten $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)$ identisch oder unterschiedlich sind. Hergestellt werden diese Verbindungen, indem wenigstens ein Fluoro- α - ω -bis(alkylfluorophosphorano)alkan mit wenigstens einem Fluorid-Salz der allgemeinen Formel $(\text{M}^{a+})_b[\text{F}^n]_a$ worin (M^{a+}) und a die oben angegebene Bedeutung hat, in Lösung zu einem

Fluoralkylphosphat-Salz umgesetzt und dieses gegebenenfalls nach üblichen Methoden gereinigt und/oder isoliert wird.

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten (DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 10 a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
- b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C_5 - C_{12} emulgiert werden,
- c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefäilt werden und
- 15 d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

[0029] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 086) beschichtet sind. Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen eingesetzt werden, die Anodenmaterialien mit dotiertem Zinnoxid enthalten (DE 100 257 61). Dieses Anodenmaterial wird hergestellt indem

- a) eine Zinnoxid-Lösung mit Harnstoff versetzt wird,
- b) die Lösung mit Urotropin und einer geeigneten Dotierverbindung versetzt wird,
- c) das so erhaltene Sol in Petrolether emulgiert wird,
- d) das erhaltene Gel gewaschen und das Lösungsmittel abgesaugt sowie
- 40 e) das Gel getrocknet und getempert wird.

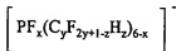
[0030] Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen eingesetzt werden, die Anodenmaterialien mit reduziertem Zinnoxid enthalten (DE 100 257 62). Dieses Anodenmaterial wird hergestellt indem

- 45 a) eine Zinnoxid-Lösung mit Harnstoff versetzt wird,
- b) die Lösung mit Urotropin versetzt wird,
- c) das so erhaltene Sol in Petrolether emulgiert wird,
- d) das erhaltene Gel gewaschen und das Lösungsmittel abgesaugt wird,
- e) das Gel getrocknet und getempert wird und
- 55 f) das erhaltene SnO_2 in einem begasbaren Ofen einem reduzierendem Gasstrom ausgesetzt wird.

[0031] Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

[0032] Zur Darstellung des Anions ausgewählt aus der Gruppe

5



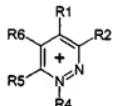
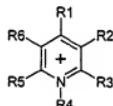
mit

10 1 \leq x \leq 615 1 \leq y \leq 8

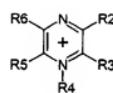
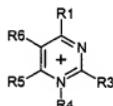
und

20 20 0 \leq z \leq 2y+1wird ein bekanntes Verfahren aus DE 196 411 38 verwendet.
[0033] Zur Darstellung des Kations ausgewählt aus der Gruppe

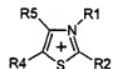
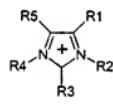
25



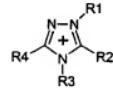
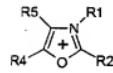
30



40



45



50

55

wird ein bekanntes Verfahren aus US 5827602 verwendet. Die Edukte werden in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen im Flüssigkeitsspektralbereich des Lösungsmittels, ca. 0,5 bis 12 Stunden, bevorzugt 1-4 Stun-

den, umgesetzt.

[0034] Zur Entfernung der Nebenprodukte wird auf bis zu -30°C, z.B. bei LiCl als Nebenprodukt auf -10°C bis -20°C, gekühlt und das ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, bevorzugt vakuumfiltriert.

[0035] Das Lösungsmittel/Produkt-Gemisch kann direkt im Elektrolyten eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Produkt getrocknet werden, um in den angegebenen Anwendungen eingesetzt zu werden.

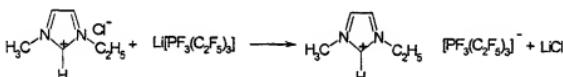
[0036] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

[0037] Lithium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wird nach DE 196 411 38 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:

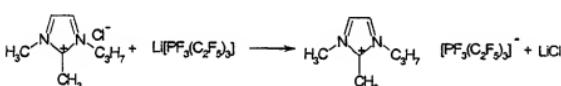


25 Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2

30 Synthese von 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

[0038] Lithium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wird nach DE 196 411 38 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:

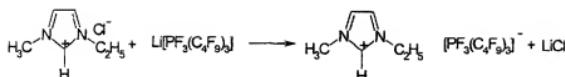


40 Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(nonafluorbutyl)trifluorophosphat

45 [0039] Lithium tris(nonafluorbutyl)trifluorophosphat wird analog Lithiumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumpfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazolium
10 tris(nonafluorobutyl)trifluorophosphat im Vakuum getrocknet.

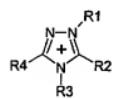
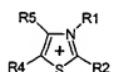
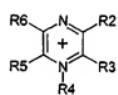
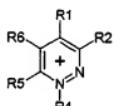
Patentansprüche

15 1. ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



20 worin bedeuten:

K^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe

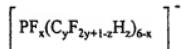


wobei R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen,
- Alkylrest (C₁ bis C₈) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N (C_nF_{(2n+1-x)H_x}), O(C_nF_{(2n+1-x)H_x}), SO₂(C_nF_{(2n+1-x)H_x}), C_nF_{(2n+1-x)H_x} mit 1<n<6 und 0<x≤2n+1 substituiert sein kann

und

A⁻ ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



und

$$1 \leq x < 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

2. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Mischungen mit aprotischen Lösungsmitteln.
3. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Mischungen mit anderen Leitsalzen.
4. Verwendung ionische Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in elektrochemischen Zellen mit verbesselter thermischer Stabilität, geringerer Korrosivität und einem größeren Flüssigkeitsbereich.
5. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Superkondensatoren.
6. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als Lösungsmittel und in der Katalyse von chemischen Reaktionen.
7. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als hydraulische Flüssigkeit.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Beitritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, Y	WO 98 15562 A (MERCK PATENT GMBH) 16. April 1998 (1998-04-16) * das ganze Dokument *	1-7	C07F9/28 H01M10/40 C07D233/58
D, Y	US 5 827 602 A (VICTOR R. KOCH) 27. Oktober 1998 (1998-10-27) * das ganze Dokument *	1-7	
RECHERCHIERTE SACHGEHEITE (Int.Cl.7)			
C07F H01M C07D			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercherort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 27. August 2001	Prüfer Beslier, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von der vorliegenden Beurteilung allein betrachtet	T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y: von der vorliegenden Beurteilung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A: technologischer Hintergrund	D: neue Anmeldung, die mit dem Dokument		
O: nichttechnische Offenbarung	L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
F: Zwischenbericht	S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 1953

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

27-08-2001

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9815562	A	16-04-1998	DE 19641138 A AT 198595 T AU 4777697 A CN 1232465 A DE 59702905 D EP 0929558 A JP 2000508340 T JP 2001081096 A JP 2001076757 A US 6210830 B	09-04-1998 15-01-2001 05-05-1998 20-10-1999 15-02-2001 21-07-1999 04-07-2000 27-03-2001 23-03-2001 03-04-2001
US 5827602	A	27-10-1998	EP 0839139 A WO 9702252 A	06-05-1998 23-01-1997

EPO FORM 0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

